

PAT-NO: JP408131461A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08131461 A

TITLE: METALLIC DENTURE PLATE FOR DENTAL PURPOSE

PUBN-DATE: May 28, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MASUMOTO, TAKESHI

INOUE, AKIHISA

CHIYOU, TOU

MOCHITATE, MIKIO

NISHI, KIKUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MASUMOTO TAKESHI

N/A

INOUE AKIHISA

N/A

TOMY KK

N/A

APPL-NO: JP06300190

APPL-DATE: November 10, 1994

INT-CL (IPC): A61C013/007, A61C013/01, A61K006/00, C22C014/00, C22C016/00

, C22C023/00, C22C045/02, C22C045/04, C22C045/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a metallic denture plate for dental purposes which is inexpensive, has excellent adaptability and has high strength by forming this dental plate of an amorphous alloy having a supercooling liquid region.

**CONSTITUTION:** This metallic denture plate for dental purposes is formed of the amorphous alloy having the supercooling liquid region. The supercooling liquid region is defined as  $\geq 20\text{K}$ . The metallic denture plate for dental purposes is specified to have an amorphous alloy ratio of  $\geq 30\%$ . Further, the metallic denture plate consists of the amorphous alloy having a compsn. expressed by  $X_a-Y_b-M_c$  (X is metals of  $\geq 1$  kinds the metals selected from Zr, Ti, Hf, Mg, and rare earth metals, Y is  $\geq 1$  kinds of the metals selected from Al, Zr, Hf, Ti and rare earth metals, M is  $\geq 1$  kinds of metals selected from transition metals of Fe, Co, Ni and Cu,  $a=30$  to  $80$ ,  $b=5$  to  $20$ ,  $c=0$  to  $60$ ). The metallic denture plate for dental purposes has no property to damage the living body and has chemical stability even in the oral cavity.

**COPYRIGHT:** (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平8-131461

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 C 13/007				
				13/01
A 6 1 K 6/00		D		
C 2 2 C 14/00		Z		

A 6 1 C 13/ 01

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-300190	(71) 出願人	391008456 増本 健 宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月10日	(71) 出願人	591112625 井上 明久 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川 内住宅11-806
		(71) 出願人	390025922 トミー株式会社 東京都調布市多摩川4丁目11番地2
		(72) 発明者	増本 健 宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号
		(74) 代理人	弁理士 市橋 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用金属義歯床

(57) 【要約】

【目的】 安価で適合性に優れ且つ高強度な歯科用金属義歯床の提供。

【構成】 歯科用金属義歯床を過冷却液体領域をもつアモルファス合金から製作することにより、所定温度に加熱して、精度の高い超塑性加工を施すことが可能となるので、上記利点を有する金属義歯床が提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 過冷却液体領域をもつアモルファス合金からなる歯科用金属義歯床。

【請求項2】 過冷却液体領域が20K以上である請求項1記載の歯科用金属義歯床。

【請求項3】 30%以上のアモルファス合金割合をもつ請求項1又は請求項2記載の歯科用金属義歯床。

【請求項4】 一般式： $Xa-Yb-Mc$ （XはZr、Ti、Hf、Mg及び希土類金属から選ばれた1以上の金属、YはAl、Zr、Hf、Ti及び希土類金属から選ばれた1以上の金属、MはFe、Co、Ni、Cuなどの遷移金属から選ばれた1以上の金属であり、 $a=30\sim80$ 、 $b=5\sim20$ 、 $c=0\sim60$ ）で示される組成をもつアモルファス合金からなる請求項1又は請求項2又は請求項3記載の歯科用金属義歯床。

【請求項5】  $Zr_{63}-Al_{12}-Co_3-Ni_7-Cu_{15}$ 、

$Zr_{60}-Al_{15}-Co_5-Ni_{15}-Cu_5$ 、

$Zr_{65}-Al_{17.5}-Cu_{27.5}$ 、

$Zr_{55}-Al_{20}-Co_{20}$ 、

$Zr_{70}-Al_{15}-Fe_{15}$ 、

$Zr_{60}-Al_{15}-Ni_{25}$ 、

の中から選ばれた組成をもつアモルファス合金からなる請求項4記載の歯科用金属義歯床。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、通常一般の部分床義歯や全部床義歯に加えて、橋義歯にも広く使用できる歯科用金属義歯床の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】部分床義歯や全部床義歯に使用される義歯床に関しては、今までは、製作が容易で、且つ、患者の口蓋や歯槽堤に合わせて調整し易い等により、アクリル樹脂の義歯床が多用されていた。しかし、このアクリル樹脂製の義歯床は、割れ易い上に、厚さがかなり厚いので、患者への違和感を招来すると共に、未重合モノマーにより、食味を変化させてしまう等の問題点を有すると共に、約10%の体積収縮を起こすので、その後、歯科医による10回程度に亘る調整が余儀なくされて、臨床的には、満足できる義歯床とは言えなかった。

【0003】そこで、これらの点を補うものとして、ポリスルホン樹脂を用いた義歯床や、コバルトクロム合金・金合金・パラジウム合金を用いた義歯床が提案されているが、前者のポリスルホン樹脂製のものは、従来のアクリル樹脂製のものに比べ、確かに、強度面の向上は望めるが、基本的には、樹脂義歯床の抱える問題点を完全に解決するまでには至っていない。又、後者の金属製のものは、強度と薄さが保障できることとなるが、所謂インベストメント鋳造法の下で製作されるために、複雑な

工程と手順が必要となっており、義歯床自体がコスト高となると共に、加熱された溶湯が冷却凝固する際の収縮によって、寸法精度に狂いが生じる大きな問題点を有していた。

【0004】尚、近年は、上記コバルトクロム合金等に代えて、毒性や生体為害性がなく且つ化学的安定性があること等に注目されて、チタン又はチタン合金が使用されているが、このチタンは、高温において非常に活性な金属であって、酸素や窒素と容易に結びついて、チタン本来の性質を著しく損なう恐れがあるので、その鋳造法の下では、上記コバルトクロム合金製のものと異なり、埋没材やるつぽに対して、チタンと反応しないマグネシア系・カルシア系又はジルコニア系の専用材料を使用しなければならなかった。又、鋳造自体も、真空又はアルゴンガス置換雰囲気内で行なわなければならないので、装置も大型で高価なものとなってしまい、更に、1700°Cに加熱した溶湯が、冷却凝固する際の収縮も無視できないので、患者の口蓋や歯槽堤に合わないものも多かった。

【0005】そこで、斯る複雑で高価なチタン鋳造の義歯床に代わるものとして、チタン圧印の義歯床が注目される傾向にある。このチタン圧印法は、Ti-6Al-4V ELI合金の超塑性現象を利用するもので、初期結晶粒径が4μ程度の0.5mm厚さのチタン合金平板を用いて、耐火・硬質な専用型材で顎模型を作り、850°Cの高温アルゴンガス雰囲気中で、30分～1時間、プレス加工を施すことにより、義歯床を製作せんとするものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この方法の下でも、専用の耐火・耐プレス圧の高強度型材が必要となるし、高温での反応劣化を防ぐためには、不活性ガス雰囲気中でプレス加工を施さなければならないし、且つ、超塑性加工に適した結晶粒径をもつ材料に調整しなければならないことに加えて、患者への適合性が悪いと言う大きな問題点を有していた。又、当該チタン圧印の義歯床に人工歯を配列してレジン重合により固定する際に、レジンの収縮により、義歯床自体が変形する恐れがあることも否定できなかった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】以上の点に鑑み、本発明は、過冷却液体領域をもつアモルファス合金からなる歯科用金属義歯床を提供せんとするものである。従って、本発明に係る金属義歯床にあっては、生体為害性がなく、口腔内にあっても化学的安定性を備える過冷却液体領域をもつアモルファス合金を用いることにより、所定温度に加熱して、従来のチタン圧印プロセスよりも簡便なプロセスの下で、より精度の高い超塑性加工を施せるので、安価で適合性に優れ且つ高強度な金属義歯床を初めて提供することが可能となる。

【0008】又、特に、過冷却液体領域が20K以上と広いアモルファス合金やアモルファス合金割合が30%以上のものを使用すると、所定の温度範囲において、比較的弱い力で超塑性現象が得られるので、上記したTi-6Al-4VELI合金の超塑性の比ではない。即ち、Ti-6Al-4VELI合金は、850°Cの温度下で、1000%の超塑性を示すとされているが、本発明の下では、443K(170°C)で約800%、473K(200°C)で約15000%の超塑性を示し、且つ、破断には至らなかった。

【0009】又、具体的な合金組成としては、一般式： $Xa-Yb-Mc$ 、但し、XはZr、Ti、Hf、Mg及び希土類金属から選ばれた1以上の金属、YはAl、Zr、Hf、Ti及び希土類金属から選ばれた1以上の金属、MはFe、Co、Ni、Cuなどの遷移金属から選ばれた1以上の金属で、 $a=30\sim80$ 、 $b=5\sim20$ 、 $c=0\sim60$ で示されるアモルファス合金が考えられる。即ち、ベースとなるZr、Ti、Hf等の元素は人体に対する為害性や毒性の心配が殆どないので、常時口腔内に装着される金属義歯床のようなものには最適であるし、又、M元素のFe、Co、Ni、Cuは、上記Zr、Ti、Hf元素等と共存して、アモルファス形成能を向上させる。

【0010】この内、更に好ましいと思われる代表例を挙げれば、①Zr<sub>63</sub>-Al<sub>12</sub>-Co<sub>3</sub>-Ni<sub>7</sub>-Cu<sub>15</sub>、②Zr<sub>60</sub>-Al<sub>15</sub>-Co<sub>5</sub>-Ni<sub>15</sub>-Cu<sub>5</sub>、③Zr<sub>65</sub>-Al<sub>7.5</sub>-Cu<sub>27.5</sub>、④Zr<sub>55</sub>-Al<sub>20</sub>-Co<sub>20</sub>、⑤Zr<sub>70</sub>-Al<sub>15</sub>-Fe<sub>15</sub>、⑥Zr<sub>60</sub>-Al<sub>15</sub>-Ni<sub>25</sub>である。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳述する。まず、図1に示すように、代表例として挙げた上記①乃至⑥の合金組成をもつ各母合金1を、先端部にφ1.0~2.0mmの小孔2aの開けた石英ノズル2に入れて、真空中で誘導加熱して溶解後、石英ノズル2を降下させ、次いで、アルゴンガスの圧力をかけて、銅製金型3内に上記小孔2aから溶湯を噴出することによって、10<sup>4</sup>~10<sup>7</sup>K/sの冷却速度で急冷して、試料となるφ3.0×50mmのバルク材4を製造した。尚、上記母合金1は、スポンジ状のZr金属をアーク溶解炉で溶解してガス抜きした後、他の元素を入れ溶解して作った。

【0012】そして、このバルク材4がアモルファス合金となったかどうかをX線回折装置によって構造回折したところ、図2に示す如く、空冷したものはシャープなZrの存在を示したが、③の合金組成からなるバルク材4はZrのKα線相当域で明確なピークを示さなかった。又、このアモルファス合金は、好ましくは、30%以上のアモルファス合金割合をもつ。

【0013】次に、それぞれの合金組成のアモルファス合金について、熱性質を調べるために示差走査熱量分

析(DSC曲線)を行なった。その結果は、図3に示す如く、個々の合金組成により、ガラス遷移温度T<sub>g</sub>と結晶化温度T<sub>x</sub>は大きく異なり、過冷却液体領域ΔT<sub>x</sub>(T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>)の最大値は、Feを含む⑤の合金組成で56K、Coを含む④の合金組成で69K、Niを含む⑥の合金組成で77K、又、Cuを含む③の合金組成で88Kと言った値が得られた。これにより、Cuを含む③の合金組成のアモルファス合金が最も広い過冷却液体領域ΔT<sub>x</sub>を示し、この過冷却液体領域ΔT<sub>x</sub>を与えるT<sub>g</sub>とT<sub>x</sub>が630~710Kと低い温度領域にあることも判明した。

【0014】図4は、上記DSC曲線の内、最も良好な結果を示したCuを含む③の合金組成のアモルファス合金について、それぞれの3元素の構成割合と過冷却液体領域ΔT<sub>x</sub>の組成依存性を示したものであるが、図から明らかなように、59~77Zr、5~13Al、25~32Cuであり、特に、③のZr<sub>65</sub>-Al<sub>7.5</sub>-Cu<sub>27.5</sub>の合金組成が最も高い80Kの過冷却液体領域ΔT<sub>x</sub>を示している。尚、図示はしないが、①の合金組成では100Kを、②では90Kを示した。

【0015】図5は、③の合金組成のアモルファス合金の過冷却液体領域ΔT<sub>x</sub>手前T<sub>g</sub>付近での温度変化に対する応力-歪み曲線を示したもので、T<sub>g</sub>=630Kを超えるAにあっては、ごく僅かな応力で歪みが生じていることが確認できる。これは、過冷却液体領域ΔT<sub>x</sub>における超塑性現象を示している。又、T<sub>g</sub>手前の550Kや590Kにおいても、比較的弱い応力で変形がスタートし、その後は応力が緩和されて継続的に変形が進むことが判明した。

【0016】又、Cu<sub>27.5</sub>をCo、Ni、Cuに置換した①と②の合金組成のものについても、同様な示差走査熱量分析(DSC曲線)や応力-歪み曲線と温度との関係を調べたところ、略同等の結果が得られた。

【0017】更に、①と②の合金組成のアモルファス合金は、室温及び体温(37°C)域において、ビッカース硬度Hv450、引張強さ1400MPaであり、③の合金組成のものは、ビッカース硬度Hv400、引張強さ1200MPaであった。これらの強度は、現在使用されているコバルトクロム合金やIV種合金のビッカース強度Hv300前後、引張強さ700~900MPaと比べても、又、純チタンやTi-6Al-4VELIのようなチタン合金と比べても、強度的にはより高強度である。従って、長期間に亘り、患者の口腔内にて装脱を繰り返したとしても、義歯床が変形したり破損することが少ないと言える。

【0018】次に、以上の特性をもつアモルファス合金から義歯床を具体的に製作する一例を説明すると、まず、図6に示すように、回転する銅製の双ロール5間にノズル2の小孔2aから溶湯を噴出して、0.5mm厚のアモルファス合金板6(約10cm角)を得る。尚、板

5

厚に関しては、その目的によっても相違するが、0.3～0.7mmであっても良い。

【0019】全部床義歯は、残存歯が全くない場合の義歯であって、これは比較的容易に製作できるが、部分床義歯は、複数の残存歯があって、これを足掛かりに義歯を取り付けるものであるから、自ずとその形態も複雑となつて、クラスプ等の維持装置を備えていなければならない。そこで、製作に関しては、部分床義歯に使用される義歯床を説明すれば、全部床義歯用のものも包含することとなるので、ここでは、便宜上、部分床義歯用のもの

の製作について説明する。  
【0020】まず、歯科医は、常法に従って、患者の全顎の印象を採取する。この印象に石膏を流し込んで、作業模型を準備する。但し、最も近い従来技術のチタン圧印義歯床の場合には、当該石膏に超硬質耐熱性のものを用い、且つ、残存歯の歯茎部のアンダーカットを埋めるとかの前準備を行なわなければならなかったが、本発明に係るアモルファス合金は、その特性上、常識を遥かに越える超塑性現象を発現し、且つ、この現象は、ガラス遷移温度 $T_g$ 近傍から結晶化温度 $T_x$ の範囲（通常、300～400℃）で起こるので、チタン圧印義歯床の場合とは異なり、特別な作業模型を用いる必要も、該模型に特別な細工を施す必要がない。

【0021】今仮に、図7に示す残存歯のある作業模型10（上顎の例）では、右側の5番と6番、左側の6番と7番が欠損している場合を示したものである。この作業模型10に対しては、まず、鉛筆で、フレームデザインを行なう。即ち、連結部11と義歯床部12とクラスプ13とリテーナー14を設計する。そして、スクレイパー等を用いて、作業模型10にトリミングの目安となる外形線溝15を付ける。又、残存歯の歯茎部にアンダーカットがあれば、作業用石膏で塞ぐことも任意である。

【0022】次いで、図8のAに示す如く、斯る作業模型10を加熱炉21の中に入れて、その上に、上記した0.5mm厚のアモルファス合金板6を気密シール状態にセットした後、加熱炉21に上蓋22を載せてロックする。加熱炉21の温度を徐々に上げて、300℃に達したら、下部から排気23を行ない、上部から加圧24を行なう。尚、この場合には、従来のチタン圧印義歯床の場合のような非酸化雰囲気下でのアルゴンガス加圧は必要としない。そして、更に、加熱炉21内の温度を上げて、350℃に保ちながら、加圧24と排気23を行なうと、図8のBに示す如く、約5分程で、アモルファス合金板6が作業模型10上に密着する。

【0023】このまま、冷却して、アモルファス合金板6と共に作業模型10を取り出す訳であるが、この場合には、残存歯のアンダーカット部にもアモルファス合金板6が纏付いて簡単に分離できなくなるので、当該作業模型10を壊さなければならない。しかし、作業模型1

6

0は、必要に応じて、複数個を準備しておくので、何ら問題はないし、又、作業模型10の取り外しも、従来の超硬質耐熱模型に比べると楽となる。

【0024】次に、前述の作業模型10上に付けられた溝15に従ってトリミングする。即ち、全体を荒取りした後、人工歯を取り付ける歯槽堤の穿孔加工を施し、クラスプやリテーナーを削り出す。尚、上記の荒取りは、糸鋸等を用いて行ない、削り出しは、研削砥石や軸付超硬カッター等の歯科技工で用いられている一般的な工具で行なうことが十分に可能である。しかも、本発明のアモルファス合金は、既述した如く、常温で、引張強さ1200～1400MPaの強度をもつので、特に、クラスプやリテーナー等のバネ性が要求される部分床義歯用としては最適となる。

【0025】従って、後は、常法に従って、全体を研磨仕上げした後、即時重合レジン等を用いて人工歯を取り付けて、これを患者の口腔内に装着して、その適合性を確認することとなる。何故なら、完全に適合しないと、強く当たる部分が炎症を起こしたり潰瘍が生じてしまうからである。

【0026】この場合には、従来のチタン圧印義歯床においては、その適合修正のために、約900℃に加熱しなければならないので、熱収縮による誤差が無視できないし、人工歯の取り付けによる即時重合レジンの硬化の際の応力が義歯床の変形を誘発するので、この種チタン圧印義歯床やコバルトクロム製義歯床等にあつては、患者の口腔乾組織や残存歯に合わせて修正することは容易ではなかった。この為、0.3mm厚の金属床層と0.3mmの樹脂床層を積層することにより、乾組織に接する樹脂を削り落したり、肉盛りすることは可能となったが、この方法にしても、本来の金属義歯床の利点である薄くて強い理想からはかけ離れることとなる。しかも、完全に適合させるためには、3～10回の通院を必要として、歯科医の専門的な見地から、ある程度長期間に亘り、個々に適合をチェックしながら調整しなければならない。なかつた。

【0027】これに対して、本発明のアモルファス合金義歯床にあつては、例えば、ハンダゴテのような加熱工具を用いて、極めて容易にその適合修正が可能となる。具体的には、乾組織に当たっていると患者が訴えている部分に、約300℃に加熱したハンダゴテを押し当てることにより、当該部分を簡単に凹ませることが可能となり、又、隙間があつて衛生上好ましくないような部分に対しては、やはり、裏側からハンダゴテを押し当てることにより、凸状に変形できるので、いずれにしても、従来の義歯床の適合修正作業と比較すると、極めて簡便な作業でその修正ができる大きな利点を有する訳である。

【0028】又、この適合修正作業に用いるハンダゴテは、その目的に合わせて、先端が丸みを帯びて押圧に適

した形状を付与して、温度調整機能を有していることが必要であるが、温度と時間の積で、温度が高ければ短時間で、温度が低ければ長時間で、ブザーが鳴るような補助手段を付与することが好ましい。更に、本発明の下では、クラスプやリテーナーのバネ圧修正等については、ピンセットやプライヤーの如く、挟み込んで形態を修正できる工具等も使用できることとなる。

【0029】次に、橋義歯用の義歯床について説明すると、橋義歯は、1本乃至数本の歯が欠損した場合に、その前後に残っている歯を支台として、上記の欠損部を補うものであるから、この場合に際しても、義歯床自体を鋳造で製作すると、収縮のために寸法が合わなくなってしまう。

【0030】そこで、この橋義歯用の義歯床の製作に際しても、本発明のアモルファス合金から製作すれば、先の床義歯用のものと同様な利点が得られることとなる。即ち、具体的には図示しないが、支台となる前後2本の歯に対応するキャップ形の歯冠を、ガラス遷移温度 $T_g$ から結晶化温度 $T_x$ 以下に保ちながら、加熱ゴテで作業模型に押し付けて成形した後、この歯冠間に欠損歯に相当する義歯ブリッジを接続して、全体に歯形の形態を付与すれば、やはり、安価で適合性に優れ且つ高強度な義歯床が提供できる。尚、義歯床となる歯冠と欠損歯に相当する義歯ブリッジ同士の接続には、埋込式のアタッチメント等を利用すれば良い。

【0031】

【発明の効果】以上の如く、本発明は、過冷却液体領域をもつアモルファス合金から成形されているため、生体

為害性がなく、口腔内にあっても化学的安定性を備える優れた特性を有する上、所定温度に加熱して、従来のチタン圧印プロセスよりも簡便なプロセスの下で、より精度の高い超塑性加工を施すことができるので、これにより、安価で適合性に優れ且つ高強度な金属義歯床を初めて提供することが可能となった。又、義歯床自体の適合修正も、所定温度の加熱して比較的弱い力を加えるだけで簡単に行なえるので、従来のものと比較すると、その適合修正作業も頗る至便となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】試料となるバルク材の製造法を示す説明図である。

【図2】X線回折装置による回折結果を示す説明図である。

【図3】示差走査熱量分析結果を示す説明図である。

【図4】3元素の構成割合と過冷却液体領域の組成依存性を示す説明図である。

【図5】温度変化に対する応力-歪み曲線を示す説明図である。

【図6】アモルファス合金板の製造法を示す説明図である。

【図7】作業模型の一例を示す説明図である。

【図8】(A)(B)は作業模型を利用してアモルファス合金板から義歯床を製作する工程を示す説明図である。

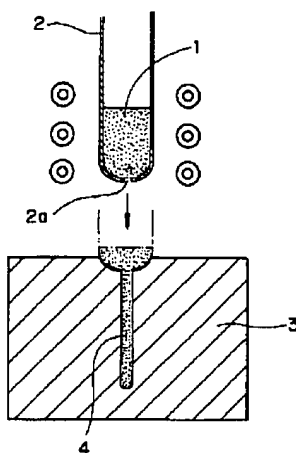
【符号の説明】

6 アモルファス合金板

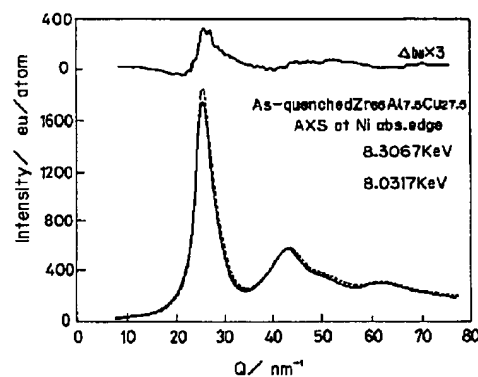
10 作業模型

21 加熱炉

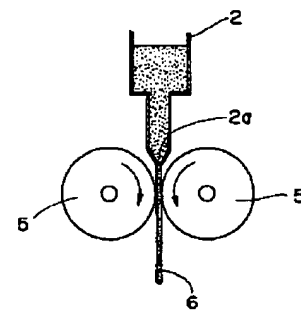
【図1】



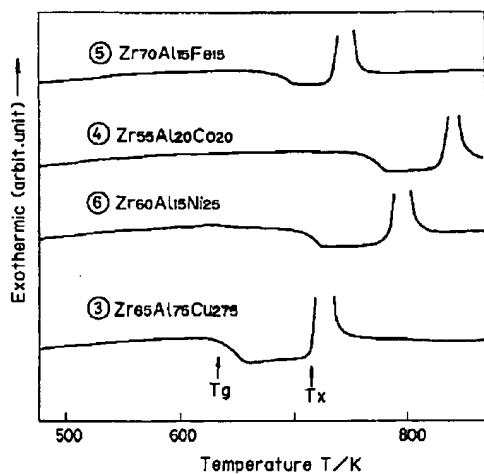
【図2】



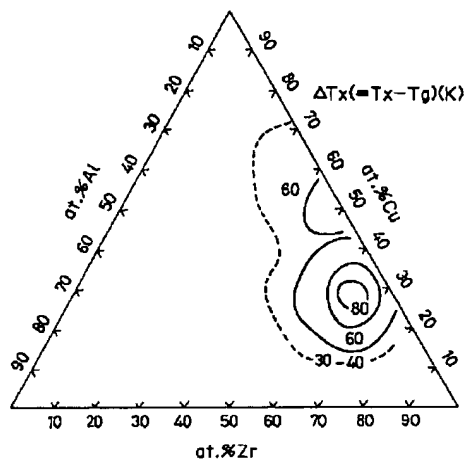
【図6】



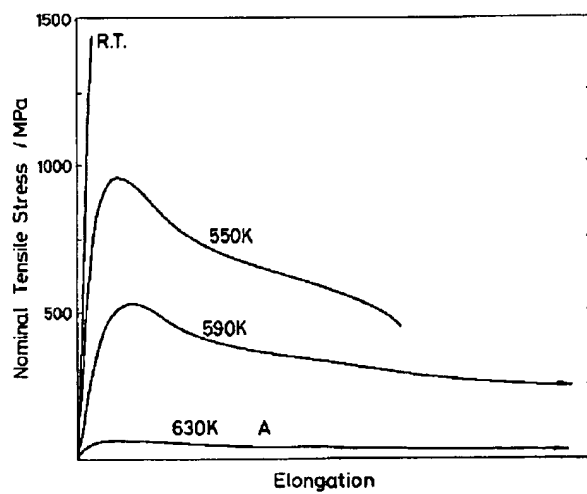
【図3】



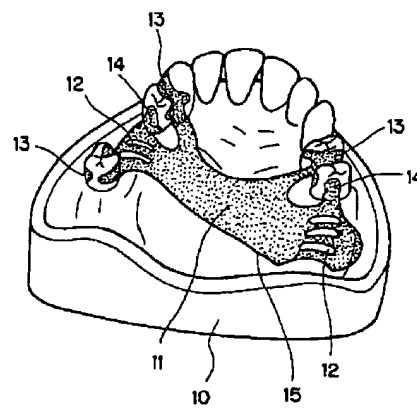
【図4】



【図5】



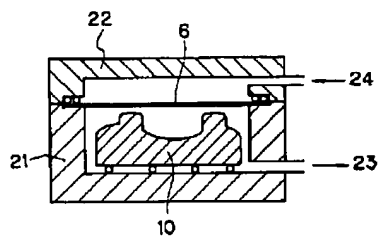
【図7】



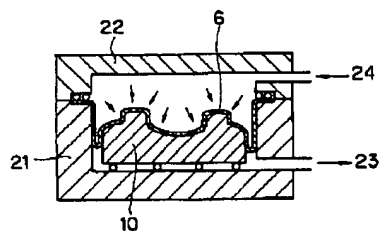


【図8】

(A)



(B)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 2 C 16/00

23/00

45/02

Z

45/04

Z

45/10

(72)発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅

11-806

(72)発明者 持立 幹雄

福島県双葉郡大熊町大字下野上字金谷平

417-2

(72)発明者 張 湧

宮城県仙台市青葉区土樋1丁目10-12 広

瀬ニューライフ104号

(72)発明者 西 喜久雄

福島県原町市橋本町1丁目121番地